

LOW COEFFICIENT OF FRICTION SURFACE

Publication number: JP3503379 (T)

Publication date: 1991-08-01

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: B65D25/34; A61L29/08; A61L31/10; B05D5/08; B05D7/24; B32B1/08; B32B7/02; B32B15/08; B32B27/30; B32B27/40; B32B37/00; B65D65/42; C08J5/16; C08J7/04; C09D5/00; C09D129/10; C09D133/00; C09D133/02; C09D133/04; C09D137/00; C09D139/00; C09D139/04; D06M15/09; D06M15/21; D06M15/263; D06M15/285; B65D25/00; A61L29/00; A61L31/08; B05D5/08; B05D7/24; B32B1/00; B32B7/02; B32B15/08; B32B27/30; B32B27/40; B32B37/00; B65D65/38; C08J5/16; C08J7/00; C09D5/00; C09D129/00; C09D133/00; C09D133/02; C09D133/04; C09D137/00; C09D139/00; D06M15/01; D06M15/21; (IPC1-7): B05D5/08; B05D7/24; B32B1/08; B32B7/02; B32B15/08; B32B27/30; B32B27/40; B32B31/00; C09D5/00; C09D133/00; C09D139/00; D06M15/09; D06M15/21; D06M15/263; D06M15/285

- European: A61L29/08B; A61L31/10; B05D5/08; C08J7/04L; C09D129/10; C09D133/02; C09D139/04

Application number: JP19890503309 19890227

Priority number(s): US19880172183 19880323

Also published as:

WO8909246 (A1)
IL89694 (A)
EP0418247 (A1)
DK228690 (A)
AU3219889 (A)

more >>

Abstract not available for JP 3503379 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 8909246 (A1)**

Solid shaped structure having a surface coated with crosslinked hydrophilic polymer, and process for preparing such structure, the coating being durable and exhibiting a low coefficient of friction when wet.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫ 公表特許公報(A)

平3-503379

⑭ 公表 平成3年(1991)8月2日

⑮ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
B 05 D 5/08 Z 6122-4F 予備審査請求 有 部門(区分) 2(1)
9048-4L D 06 M 15/21
9048-4L 15/263 ※
(全 8 頁)

⑯ 発明の名称 低摩擦係数表面

⑰ 特 願 平1-503309

⑱ 翻訳文提出日 平2(1990)9月20日

⑲ 出 願 平1(1989)2月27日

⑳ 国際出願 PCT/US89/00720

㉑ 国際公開番号 WO89/09246

㉒ 国際公開日 平1(1989)10月5日

優先権主張 ㉓ 1988年3月23日 ㉔ 米国(US) ㉕ 172,133

㉖ 発 明 者 ハワード、エドワード・ジョー アメリカ合衆国デラウェア州19707ホツケシン・ボックス100・アー
ジ、ジュニア ルデイ2

㉗ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ アメリカ合衆国デラウェア州19898ウィルミントン・マーケットス
モアス・アンド・カンパニー トリート1007

㉘ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

㉙ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FR(広域特許), GB(広域
特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請 求 の 範 囲

1. 表面を親水性架橋ポリマーで被覆した、そして該被覆物が耐久性
であり、そして低潤滑低摩擦係数であることを特徴とする固体成型構造物。

2. 該架橋ポリマーがポリ(N-ビニール-3-ピロリドン)、1個又はそ
れ以上の環上水素原子が-C₂H₅、-C₂H₃、-OCH₃、及び-OCH₂H₅、か
ら選択された置換基によって置換されたポリ(N-ビニール-2-及び3-ピ
ロリドン)、ポリ(N-ビニール-2-ピベリドン)、ポリ(N-ビニール-3-ピ
ベリドン)、ポリ(N-ビニール-4-ピベリドン)、1個又はそれ以上の環
上水素が-C₂H₅、-C₂H₃、-OCH₃、及び-OCH₂H₅、から選択された置
換基によって置換されたポリ(N-ビニール-2-、3-、及び4-ピベリドン)、
ポリ(メチルビニールエーテル)、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、
ポリエチレンオキシド、部分的にエステル化したポリメタアクリル酸、
ポリメタアクリルアミド、部分的にエステル化したポリアクリル酸、ポ
リアクリルアミド、メチルセルロース、ポリ(2-ヒドロキシメタアクリ
レート)、及びそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求の
範囲第1項記載の固体成型構造物。

3. 該架橋親水性ポリマーを、塗布する前に非親水性ポリマーとブレ
ンドすることを特徴とする請求の範囲第1項記載の構造物。

4. 該ポリマーがポリ(N-ビニール-2-ピロリドン)であることを特徴
とする請求の範囲第1項記載の成型構造物。

5. 管の形をした請求の範囲第1項記載の成型構造物。

6. 繊維の形をした請求の範囲第1項記載の成型構造物。

7. 収納容器的形をした請求の範囲第1項記載の成型構造物。

8. フィルムの形をした請求の範囲第1項記載の成型構造物。

9. 架橋親水性ポリマーで被覆した有機支持体からなる請求の範囲第
1項記載の成型構造物。

10. 架橋親水性ポリマーで被覆した無機支持体からなる請求の範囲第
1項記載の成型構造物。

11. 有機支持体が重合体であることを特徴とする請求の範囲第9項記
載の成型構造物。

12. 有機支持体がポリウレタンであることを特徴とする請求の範囲第
9項記載の成型構造物。

13. 無機支持体が金属であることを特徴とする請求の範囲第10項記載の成
型構造物。

14. 金属がアルミニウムであることを特徴とする請求の範囲第13項記
載の成型構造物。

15. 金属がステンレススチールであることを特徴とする請求の範囲第
13項記載の成型構造物。

16. 親水性ポリマーがブレンド体の主要部分を占めることを特徴とす
る請求の範囲第3項記載の構造物。

17. 非親水性ポリマーがポリウレタンであることを特徴とする請求の
範囲第16項記載の構造物。

18. 有機支持体がパーフルオロポリマーであることを特徴とする請求
の範囲第9項記載の成型構造物。

19. 有機支持体がフルオロポリマーであることを特徴とする請求の範
囲第9項記載の成型構造物。

20. 有機支持体がポリアセタルであることを特徴とする請求の範囲第

9項記載の成型構造物。

21. 固体成型構造物を架橋性親水性ポリマーと接触、そして付着塗布し、必要ならば得られた塗布表面を乾燥させ、そして該ポリマーを架橋させることからなる方法。

22. 該架橋性ポリマーがポリ(N-ビニール-3-ピロリドン)、1個又はそれ以上の環上水素原子が-C₂H₅、-C₃H₇、-OC₂H₅、及び-O-C₂H₅から選択された置換基によって置換されたポリ(N-ビニール-2-及び3-ピロリドン)、ポリ(N-ビニール-2-ピペリドン)、ポリ(N-ビニール-3-ピペリドン)、ポリ(N-ビニール-4-ピペリドン)、1個又はそれ以上の環上水素が-C₂H₅、-C₃H₇、-OC₂H₅、及び-O-C₂H₅から選択された置換基によって置換されたポリ(N-ビニール-2-, 3-, 及び4-ピペリドン)、ポリ(メチルビニールエーテル)、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリエチレンオキシド、部分的にエステル化したポリメタアクリル酸、ポリメタアクリルアミド、部分的にエステル化したポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、メチルセルロース、ポリ(2-ヒドロキシメタアクリレート)、及びそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求の範囲第21項記載の方法。

23. 該架橋性親水性ポリマーが溶液であり、得られた被覆表面を乾燥して溶液溶媒を除去することを特徴とする請求の範囲第21項記載の方法。

24. 架橋を1ないし20メガラドの電子線放射又はコロナ放電で実施することを特徴とする請求の範囲第21項記載の方法。

25. 架橋を不活性雰囲気中で実施することを特徴とする請求の範囲第24項記載の方法。

26. 不活性雰囲気が窒素、アルゴン、ヘリウム、および二酸化炭素か

化水素、1-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4-1-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、1-ブチルペルオキシビバレート、1-ブチルペルオクトエート、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、こはく酸ペルオキシド、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウムから選択することを特徴とする請求の範囲第33項記載の方法。

36. ラジカル開始剤が紫外線で活性化される開始剤であり、そして架橋を紫外線を照射して該ラジカル開始剤を活性化することにより実施することを特徴とする請求の範囲第28項記載の方法。

37. 架橋を不活性雰囲気中で実施することを特徴とする請求の範囲第36項記載の方法。

38. 不活性雰囲気が窒素、アルゴン、ヘリウム、及び二酸化炭素から選択することを特徴とする請求の範囲第37項記載の方法。

39. 架橋を空气中で実施することを特徴とする請求の範囲第38項記載の方法。

40. ラジカル開始剤がベンゾイン又はベンゾインメチルエーテルであることを特徴とする請求の範囲第38項記載の方法。

41. 更に

(1) 固体成型構造物の表面を、少なくとも1秒間、下記成分、即ち

(a) 少なくとも0.1重量%の架橋可能な親水性ポリマー、及び

(b) (i) 熱的に活性化されるラジカル開始剤、又は

(ii) 紫外線で活性化されるラジカル開始剤

を含む溶液と接触させ、

(2) 塗布表面を乾燥し、そして

(3) 乾燥塗布表面の親水性ポリマーを架橋させる、

ら選択されることを特徴とする請求の範囲第25項記載の方法。

27. 架橋を空气中で実施することを特徴とする請求の範囲第24項記載の方法。

28. 架橋可能な親水性ポリマーの溶液が、熱的に活性化され、そして紫外線で活性化されるラジカル開始剤から選択されるラジカル開始剤を効果量含むことを特徴とする請求の範囲第23項記載の方法。

29. 開始剤の、ポリマー1g当たりのモル数が0.0002ないし0.0040以下であることを特徴とする特許請求の範囲第28項記載の方法。

30. 熱的なラジカル開始剤が過酸化物であることを特徴とする請求の範囲第28項記載の方法。

31. 開始剤が熱的に活性化されるラジカル開始剤であり、そして架橋が不活性雰囲気中で該ラジカル開始剤を分解して実施することを特徴とする請求の範囲第28項記載の方法。

32. 不活性雰囲気が窒素、アルゴン、ヘリウム、及び二酸化炭素から選択することを特徴とする請求の範囲第31項記載の方法。

33. 架橋を空气中で実施することを特徴とする請求の範囲第28項記載の方法。

34. ラジカル開始剤が過酸化ベンゾイル、過酢酸、過安息香酸、過酸化水素、1-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4-1-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、1-ブチルペルオキシビバレート、1-ブチルペルオクトエート、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、こはく酸ペルオキシド、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウムから選択することを特徴とする請求の範囲第31項記載の方法。

35. ラジカル開始剤が過酸化ベンゾイル、過酢酸、過安息香酸、過酸

ことからなることを特徴とする請求の範囲第21項記載の方法。

明 細 書

発明の名称

低摩擦係数表面

発明の背景

発明の分野

本発明は湿潤時低摩擦表面を有する成型構造物に関する。

背景

米国特許第4,585,666号は、ポリマー表面を、湿潤条件下低摩擦である親水性塗料で塗布する方法を開示している。同方法は、ポリマー表面に0.05ないし40%の1分子当たり少なくとも2個の未反応イソシアナートを含む溶液を塗布し、溶液を蒸発、0.5ないし50%のポリビニルピロリドンを含む溶液を、このように処理したポリマー表面に塗布、溶液を蒸発、そして塗布物を高温で硬化させることからなる。

米国特許第4,503,111号は、疎水性支持材料と、高分子塗布剤からなる記録材料を開示している。代表的な例として、MylarTMフィルム（ポリエステルフィルム）を、分子量360,000のポリビニルピロリドンを、エタノール/水50:50（容量比）混合溶液に溶解した溶液で塗布している。生成物は風乾し、インクジェットプリンター上で試験している。

米国特許第4,119,094号、及び米国特許第4,100,309号は、ポリビニルピロリドン-ポリウレタン均質共重合体を塗布した支持体を開示している。同方法で、溶液例えばメチルエチルケトン中のポリイソシアナートとポリウレタンとを支持体に塗布、そして溶液を蒸発させている。支持体がポリウレタンの時は、ポリイソシアナートだけを使用する。次いで上記処理した支持体に、溶液に溶解したポリビニルピロリドン溶液

上記の文献は、湿潤条件下で低摩擦で耐久性のある表面を有する固体成型構造物を製造するのに親水性架橋ポリマーを使用することについて全く何も教えていないし、示唆もしていない。

関連出願

本出願は本発明者が同時出願した米国特許出願番号07/172,183号と連関している。

発明の概要

本発明は、少なくとも1個の、親水性架橋ポリマーで被覆した表面を有し、該被覆表面が耐久性で、湿潤条件下に長時間低摩擦性である、例えばチューブ類、フィルム、収容容器、又は線維などの固体成型構造物に関する。

態様とは、支持体が本だけに限らず、例えば低分子量のアルコール類、例えばメタノール及びエタノール、塩溶液、血液及び体液などの液状物質と接触している状態を意味する。

本発明は又、固体表面を、少なくとも0.1重量%の未架橋親水性ポリマーと、過酸化剤及び紫外線(UV)により活性化されるラジカル開始剤から選ばれるラジカル開始剤とを含む溶液で塗布、被覆固体表面を風乾、乾いた塗布表面をラジカル開始剤の分解温度に加熱するか、紫外線活性化ラジカル開始剤を使用した場合は、塗布表面に紫外線を照射することにより、耐久性のある親水性架橋ポリマー塗布膜を形成した固体表面を提供する方法に関する。

本発明の方法は更に固体表面を少なくとも0.1重量%の未架橋親水性ポリマーを含む溶液と接触させ、塗布固体表面を風乾、そして1ないし20メガラドの電子線を照射するか、又はコロナ放電して実施することも

を塗布、そして溶液を蒸発させる。

同支持体は例えば、管、例えばカテーテル、コンドーム、又は蠕動ポンプ用管である。

米国特許第4,055,682号はシリコンカテーテルを、バルク状又は溶液状N-ビニルピロリドン(NVP)と接触させ、そしてカテーテルとNVPを高照射量でイオン照射して親水性にする方法を開示している。NVPが薄い表面層を超えて浸透するのを、イオン照射量及びNVP濃度を調整して防いでいる。

米国特許第3,892,575号は支持体、例えばプラスチックフィルム材料の表面性質を改善する方法を開示している。支持体に改質材混合物を非常に薄く塗布し、次いで紫外線を照射して改質材料を支持体に結合させる。

代表的な実施例では、サポニンを添加したポリビニルピロリドンの1%溶液をポリエチレンテレフタレートシート上に薄く塗布する。濡れているシートを約100°Cに加熱、紫外線放射ランプを1分間照射する。得られた親水性被覆層は中程度の摩擦低減性を有し、接着テープで剥がれることはない。

米国特許第4,589,873号は高分子支持体の塗布法、即ち高分子支持体に、ポリビニルピロリドンを、ジメチルホルムアミド、ブタノン、メタノール、テトラヒドロフラン、及びジメチルアセトアミドから選択された塗布用溶液に溶解した溶液を塗布、そして同溶液を支持体からポリビニルピロリドン塗料が支持体の表面に接するように蒸発させ、同表面が水性液体と接触した際、被覆支持体の表面に潤滑性を持たせる方法を開示している。

できる。

発明の詳細な説明

上記概要を数値すると本発明は、

- (1) 固体成型構造物の表面を、少なくとも1秒間、下記成分、即ち
 - (a) 少なくとも0.1重量%の架橋可能な親水性ポリマー、そして
 - (b) (i) 熱的に活性化されるラジカル開始剤、又は
 - (ii) 紫外線で活性化されるラジカル開始剤
 を含む溶液と接触させ、
 - (2) 塗布表面を例えば風乾し、そして
 - (3) 乾燥塗布表面の親水性ポリマーを、更に以下に述べるように架橋させる、
- ことにより実施する。

塗布溶液で熱的に活性化されるラジカル開始剤を使用する時は、塗布表面はラジカル開始剤の分解温度にまで加熱して親水性ポリマーの架橋を実施する。塗布表面を高温に露出する時間の長さは開始剤の半減期によって決定する。露出時間は開始剤全部が実質的に消費される長さでなければならない。

塗布溶液で紫外線により活性化されるラジカル開始剤を使用する時は、塗布表面は紫外線照射して親水性ポリマーを架橋する。塗布表面を紫外線に露出する時間は光源の強度と、開始剤の半減期によって決定する。露出時間は開始剤全部が実質的に消費される長さでなければならない。

本発明の方法は、熱的に活性化される開始剤と紫外線により活性化される開始剤との両方を組み合わせて使用し、実施することもできる。

本発明の方法で使用する開始剤（熱的又は紫外線活性化の両方とも）

のモル数は、未架橋親水性ポリマー 1g 当たり0.0002ないし0.0040以下である、ただし一部の支持体、例えばE stane™又はL ycrac™からなる支持体では更に高モル比にすることができる。これらの支持体については実施例で説明する。より一般的に言えば、開始剤の効果量が使用され、効果量とは架橋可能な親水性ポリマーを必要なだけ架橋させ、湿潤時低摩擦係数を示す、耐久性を有する塗布膜を形成するに足る量である。

あるいはまた、本発明の方法は固体表面を未架橋親水性ポリマーからなる溶液と接触させ、塗布表面を風乾し、そして1ないし20ノガラの電子線を照射するか、コロナ放電を0.03ないし5分間行なってポリマーの架橋を実施する。

親水性ポリマーの架橋は空气中、又は不活性雰囲気、例えば窒素、ヘリウム、アルゴン又は炭酸ガス中で実施することができる。架橋度が重要であり、操作条件を選択して調整する。余りに過剰な架橋は表面の低摩擦性が減少するか、完全に無くなり、一方余りに過小な架橋は塗布膜の耐久性を低下させる。更に注目すべきは、架橋は比較的乾燥した親水性ポリマーについて実施しなければならないことである。水の存在下に架橋した親水性ポリマーは、低摩擦表面よりもむしろ接着性表面を形成することが発見された。

本発明で使用する架橋可能な親水性ポリマーは、例えばポリ(N-ビニルピロリドン)類、例えばポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)同ポリマーは本発明で好ましい、及びポリ(N-ビニル-3-ピロリドン)；環上の1個またはそれ以上の水素原子が、1個またはそれ以上の-C₂H₅、-C₃H₇、-OCH₃、-OC₂H₅から選ばれる置換基で置換された置換ポリ(N-ビニル-2及び3-ピロリドン)；ポリ(N-ビニル-2-ベリ

ドン)；ポリ(N-ビニル-3-ベリドン)；ポリ(N-ビニル-4-ベリドン)；環上の1個またはそれ以上の水素原子が、1個またはそれ以上の-C₂H₅、-C₃H₇、-OCH₃、-OC₂H₅から選ばれる置換基で置換された置換ポリ(N-ビニル-2、3及び4-ベリドン)；ポリ(メチルビニルエーテル)；ポリアクリル酸；ポリメタアクリル酸；ポリエチレンオキシド；部分エステル化ポリメタアクリル酸；ポリメタアクリルアミド；部分エステル化ポリアクリル酸；ポリアクリルアミド；メチルセルロース；ポリ(2-ヒドロキシエチルメタアクリレート)；及び上記ポリマーの混合物である。ただし上記ポリマーだけに限定されるものではない。

本発明の架橋可能な親水性ポリマーは、固体支持体に塗布する前に、例えば塗料溶液中で疎水性ポリマーとブレンドすることができる。親水性及び疎水性ポリマーの割合は、究極的に親水性表面が固体支持体上に形成されるようにすべきであることは、当該技術分野の熟達者から見れば直ちに明らかなことであろう。親水性ポリマーがブレンド体の主要部分を占めるのが好ましい。有用な疎水性ポリマーはポリウレタンである。

本発明で使用する熱的に活性化されるラジカル開始剤は、例えば過酸化物開始剤、例えば過酸化ベンゾイル、過酢酸、過安息香酸、過酸化水素、t-ブチルペルオキシド、ビス(4-t-ブチルペルオキシジカーボネート)、t-ブチルペルオキシビバレート、t-ブチルペルオクトエート、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、こはく酸ペルオキシド、過硫酸カリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。ただしこれらだけに限定されない。以下の説明にこだわる考えはないが、安定化したフリーラジカルを発生する、熱的に活性化するラジカル開始剤、例えば

ラジカル生成位置に隣接して-CN又は-COORエステル基を有するラジカル開始剤は、親水性ポリマーを架橋するのに十分なエネルギーを持っていないと信じられている。

親水性ポリマーを溶解するのに適した溶剤としては、例えば水、塩化メチレン、クロロホルム、低分子量アルコール類、例えばメタノール、又はエタノール、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチレンジクロリド、アセトン、乳酸エステル、例えば乳酸エチル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、ピリジン、及びモノ及びジエチレングリコールエーテル類が挙げられる。しかしそれらに限定されない。

塗料溶液中の未架橋親水性ポリマーの濃度は重要ではない。使用濃度が高い程、親水性架橋ポリマーの被覆厚さを厚くできることは直ちに理解できよう。

同様に未架橋親水性ポリマーの分子量も重要ではない、ただし分子量が少なくとも1,000、より好ましくは少なくとも10,000である未架橋親水性ポリマーを使用するのが好ましい。

上記説明では親水性ポリマーは溶液状であるとしているが、それが必要不可欠ではない。より特定的には、未架橋親水性ポリマーは可能ならばいかなる方法でも固体表面に塗布することができる。例えば未架橋親水性ポリマーは分散状でも良く、あるいは表面にスプレー塗布しても良く、これらは全て本技術分野の熟達者にとっては明白なことである。

本発明が架橋塗料が湿潤時低摩擦度であり、支持体に耐久性良く接着している塗膜支持体製造物、及び同構造物の製造法に関することは理解されよう。親水性架橋ポリマーが支持体の表面に接着するのは、上記ラジ

カル開始剤とポリマーとの比を正しく選ぶと、親水性架橋ポリマーが強力に金属表面、例えば鋼及びアルミニウムに接着するという事実からも証明されるように、化学結合よりはむしろ物理的な力によるものであると信じられている。ただこの説明に拘束されない。被覆物の表面にある親水性架橋ポリマーの耐久性は、同被覆物を37℃の水に浸漬し、定期的に湿潤時表面の摩擦係数を測定して決定することができる。1時間後、摩擦係数が変わらなければ、被覆膜は耐久性であると推定する。1時間という時間は任意に選んだものであり、同被覆物で耐久性でないものは、その種類に拘わらず、大部分が1時間以内に破壊する。

被覆表面の湿潤時低摩擦係数は、湿潤試料を人の指で擦り、それを被覆していない湿潤支持体の感触と比較して定量的に決定することができる。動摩擦係数は、標準試験法、例えばASTM D 1890-81T又はASTM D 1894-78を使用して定量的に測定できる。これらの試験法で測定した摩擦係数の値は、試験する被覆材料が乾燥状態か、又は湿潤状態かによって量的な差を示す。未架橋親水性ポリマーとその他の混和可能な疎水性ポリマーとの混合物を、本発明の方法を実施するのに使用することができる。未架橋親水性ポリマーに添加混合できる混和可能なポリマーの量は実験的に容易に決定することができ、本発明によって達成される利点、即ち湿潤時低摩擦係数を有する、耐久性被覆固体表面の形成に実質的に悪影響を及ぼす量よりも僅かに少ない量を上限とすれば良い。

本発明に従ってその表面が被覆できる固体支持体は有機又は無機材料であり、重合体、金属、木材、天然繊維及び合成繊維が挙げられる。より特定的にはこれらの支持体は重合体、例えばMylar™、Rynite™、

特表平3-503379 (5)

フルオロポリマー例えば“Tefzel”（改質E T F E 弗化炭化水素）及び“Viton” 弗化弾性体、パーフルオロポリマー例えば“Kalrez”パーフルオロエラストマー及び“Teflon”弗化炭化水素樹脂、ポリアセタル例えば“Delrin”アセタル樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリビニールハライド、ポリカーボネート、纖維素類、効果エポキシ樹脂、天然及び合成ゴム、及びシリコン類であり、金属は例えば銅、ステンレススチール、アルミニウム、鉄及び鋼であり、天然纖維は例えば綿及び羊毛であり、そして合成纖維は例えばDacron™ポリエステル纖維である。好ましいフルオロポリマー及びパーフルオロポリマーはテトラフルオロエチレンの単一又は共重合重合体である。その他の好ましいフルオロポリマーには弗化ビニリデン単一及び共重合重合体が挙げられる。無極性表面、例えばポリオレフィンは塗布作業の前に、前処理例えばコロナ放電、火炎処理、あるいは過マンガン酸塩又は三酸化クロームを使用した化学エッチングして極性にしなければならない。

固体支持体がポリマーの場合、同ポリマーは結晶性、半結晶性、ガラス状非晶性として弾性重合体が挙げられる。ただしそれだけに限定されるものではない。同重合体は添加剤、例えば充填剤、顔料、抗酸化剤、オゾン亀裂防止剤、その他を含有することができる。

固体支持体には又、塗料例えばベンキを塗布した表面も挙げることができる。この場合、表面はもし必要があれば、下にある支持体でなく、被覆表面に形成される。

表面を塗布し、滑りやすくするのが困難な場合、最初に該表面を、本発明の望ましい結果を考えると知られている材料で塗布すると、本発明の有利な効果が実現できることが発見された。例えばPeliothane™、

間風乾し、約14のジャーの中に置き、窒素を3時間バージした。次いでジャーを密封し、90℃で1時間加熱した。

得られたフィルムは水中で低摩擦を示した。低摩擦は37℃で少なくとも3日間水中で保持しても減少せず維持された。

実施例 2

ポリウレタンフィルム[Texin™ 480 AR]をPVP[分子量 36,000]を塩化メチレンに溶解した3%溶液に30分間浸漬した。フィルムから液体を除き、数時間風乾した。次いで得られたフィルムをアルゴン雰囲気下のグローブボックスに入っている時計皿に入れた。同フィルム10メガラドの電子線を照射して処理した。

得られたフィルムは水中37℃で低摩擦を示した。水中での低摩擦は37℃で少なくとも5日間減少せずに維持された。

実施例 3

3gのPVP[分子量36,000]、1gの過酸化ベンゾイル、及び96gの塩化メチレンからなる塗料溶液を調整した。試験材料をその長さの半分だけ同溶液に浸漬し、そして取り出した。過剰の溶液を排液した。風乾後、フィルムを空气中、110℃で1時間加熱して硬化させた。被覆した材料は、

1. 銅板パネル[塗料試験用]
2. Mylar™[ポリエチレンテレフタレートフィルム]
3. アルミニウム箔[厚さ1 mil (0.0254 mm)]である。

全ての試験片は水中で低摩擦係数を示した。被覆物は23℃の水中で4日間経っても滑り易さを維持した。銅板パネルの被覆しなかった領域は広範囲に亘って錆びたが、銅箔PVPで被覆した部分は錆びなかった。

これは理由は判らないが本発明の方法によって滑りやすくするのが困難なポリウレタンであるが、この場合E stane™を塗布してから本発明の方法を適用する。

本発明は、湿潤条件下に低摩擦係数である耐久性を有する親水性被覆物を有する固体支持体表面を提供する。更に本発明の一部の被覆物は生物適合性、血液適合性、防汚性及び防曇性を示し、湿潤あるいは乾燥のいずれの条件下でもその大きさ、寸法（幅、厚さ等）の変化が最小であることが発見された。このような被覆物は医学分野での応用、例えばカテーテル、スコープ類例えば内視鏡及び喉頭鏡、管類、例えば供給用、排出用及び気管内用カテーテル、医用包装、コンタクトレンズ、洗浄性が改善された尿管類、移植材料、コンドーム、体外血液導管、血液透析膜、血液濾過器、及び循環補助装置として使用するのに適している。その他の用途として、食品包装、船舶、剃刀の刃、漁網、電線用導管、魚雷表面の低摩擦塗料、大量の液体が移動するパイプまたはチューブの内部塗料、分離膜、ガラス製品、スポーツ/リクリエーション機器、化粧品添加物（乳化剤）、離型剤、釣り糸及び再生可能な料理道具塗料を挙げることができる。

本発明を下記実施例によって説明する。実施例及び比較実施例中、PVPは上記したような好ましい親水性ポリマーであるポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を意味する。

実施例 1

ポリウレタンフィルム[Taxin™ 480 AR]を時計皿に入れ、0.5gの過酸化ベンゾイル、48gの塩化メチレン及び1.5gのPVP[分子量 36,000]を含む溶液に10分間浸漬させた。得られたフィルムを25℃で10分

4日後、アルミニウム箔を乾燥し、被覆膜の厚さは約0.1 mil (0.00254 mm)であった。Mylar™フィルムを濯ぎ、乾燥し、ポリエチレンの袋の中に入れ、そして0℃に冷却した。同フィルムを同袋から素早く取り出し、空気を吹き抜けた。

本実施例は、本発明が固体表面でのポリマーの浸透が無い金属及びプラスチックに有用であることを示している。

それ故2種類のポリマーをグラフトしたポリマー支持体と関連させる必要がない。

実施例 4

示差熱分析の分子重量依存性

下記の実験で示されるように分子重量依存性がないようである。

3gのPVP、96gの塩化メチレン、96gの塩化メチレン及び1gの過酸化ベンゾイルからなる溶液を1 mil (0.0254 mm)のアルミニウム箔の上に塗布した。乾燥して110℃で1時間硬化させてから23℃の水に浸漬した。

1. 分子量10,000のPVP
2. 分子量24,000のPVP
3. 分子量40,000のPVP
4. 分子量160,000のPVP

全てのフィルムは水中で平滑である、即ち低摩擦係数を示した。

実施例 5

摩擦係数のデータ

市販ポリウレタン、E stane™フィルムを、寸法が4インチx12インチ(10.2 x 30.5 cm)の銅板パネルに熱間圧縮した。得られたポリウレタ

特表平3-503379 (6)

ン表面を1gの過酸化ベンゾイル、3gのPVP[分子量360,000]、及び96gの塩化メチレンからなる溶液に20秒間浸漬した。窒素雰囲気下で一晩乾燥してから、両パネルを空气中110℃で1時間加熱し、次いで37℃の水中で1時間洗浄した。

被覆表面を紙で拭き、削れた屑を除き、そして第2面としてポリウレタンを使用して摩擦係数を試験した(ASTM D1894-78)。

上記試験を、銅板の代わりにポリテトラフルオロエチレン及びポリ塩化ビニールを使用して繰り返した。

未処理Estone™の動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

2.35 0.59

架橋PVP被覆Estone™の動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

0.30 0.09

ポリテトラフルオロエチレン上の未処理

Estone™の動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

0.27 0.17

PTFE上の架橋PVP被覆

Estone™の動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

0.20 0.10

ポリ塩化ビニール(PVC)上の未処理Estone™の動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

実施例 8

過剰量の過酸化剤を使用する効果

A. 3%PVPと塩化メチレンとを含み、更に

1) 1%過酸化ベンゾイル、そして2) 3%の過酸化ベンゾイルを含む2種類の溶液をMylar™ 500Dフィルムに塗布、風乾、そして110℃で硬化した。溶液1は水中で滑りやすい表面を与えたが、溶液2は水中で滑りやすい表面は与えなかった。

B. 溶液2はアルミニウム箔又はステンレススチールにも滑りやすい塗膜を与えなかった。

過剰な架橋は平滑でない表面を与える。

実施例 9

30重量%のBaSO₄、1重量%の二酸化チタニウム、及び0.5重量%の緑色顔料を充填したポリウレタンで製造したカテーテル管を、1gの過酸化ベンゾイル、3gのPVP[分子量360,000]及び96gの塩化メチレンからなる溶液中に20秒間浸漬して被覆処理をした。一晩窒素雰囲気下で乾燥してから、カテーテル管を空气中110℃で1時間加熱し、それから37℃で1時間水洗した。被覆管はその摩擦係数を、相対する第2面に可塑化ポリ塩化ビニールを使用して、ASTM D-1890-61Tの方法によって試験した。その結果を以下に示す。

動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

5試料を測定した平均値 0.22 0.03

実施例 10

3gのポリアクリル酸[溶液1：分子量90,000；溶液2：分子量250,

0.55 0.39

PVC上の架橋PVP被覆Estone™の動摩擦係数

乾燥時 湿潤時

0.22 0.10

実施例 6

1-ブチルパーオクトエートで架橋したPVP

3gのPVP[分子量360,000]、2gの1-ブチルパーオクトエート及び95gの塩化メチレンからなる被覆溶液を調製した。ステンレススチール板及びMylar™ 500Dポリエステルフィルムに同溶液を10mil(0.254mm)のドクターナイフを使用して塗布した。風乾後、被覆物を100ないし110℃で1時間硬化させた。塗膜の滑り易さは37℃の水中で少なくとも7日間は減少せずに維持された。

実施例 7

Lycra™フィルム上に塗布した架橋ポリビニルピロリドン(PVP)

A. Lycra™フィルムに、10mil(0.254mm)のドクターナイフを使用して下記組成のPVP[分子量360,000]溶液を塗布した。

1) 3gのPVP、1gの過酸化ベンゾイル、96gの塩化メチレン、

2) 3gのPVP、2gの過酸化ベンゾイル、95gの塩化メチレン、

3) 3gのPVP、3gの過酸化ベンゾイル、94gの塩化メチレン。

溶液を蒸発してから被覆Lycra™を110℃で1時間硬化した。3種のフィルム全部が少なくとも1日間は水中で滑りやすかった。

B. 同じLycra™製の風船を溶液1で同様に処理し、もう一つを同じ量の塩化メチレンで希釈した溶液1で処理した。両方の風船とも水中で非常に滑りやすかった。

000]、0.5%のこはく酸パーオキシド、及び98.5gの水からなる被覆溶液を調製した。Mylar™、Estone™及びアルミニウム箔に上記2種類の溶液を塗布した。過剰の溶液を排除した。風乾後、フィルムは100℃で1時間加熱して硬化させた。被覆した材料の表面は水と接触させると塗膜で少なくとも7日間は低摩擦係数を示した。上記実験を1、2及び3重量%のこはく酸パーオキシドを被覆溶液に添加して繰り返し、同様の結果を得た。

実施例 11

3gのメチルセルロース、0.5gのこはく酸パーオキシド、及び98gの水からなる被覆溶液を調製した。Estone™とアルミニウム箔に上記溶液を塗布した。過剰の溶液を排除した。風乾後、フィルムを空气中100℃で1時間加熱して硬化させた。被覆した材料の表面は水と接触させた所、少なくとも2時間は低摩擦係数を示した。上記実験を、上記被覆溶液に1g、2g及び3gのこはく酸パーオキシドを添加した溶液を使用して繰り返し、同様の結果を得た。

実施例 12

3gのポリ-(メチルビニルエーテル)、0.5gの過酸化ベンゾイル、及び98.5gのトルエンからなる被覆溶液を調製した。Estone™とアルミニウム箔に上記溶液を塗布した。過剰の溶液を排除した。風乾後、フィルムを空气中100℃で1時間加熱して硬化させた。被覆した材料の表面は水と接触させた所、少なくとも2時間は低摩擦係数を示した。上記実験を、上記被覆溶液に1g、2g及び3gのこはく酸パーオキシドを添加した溶液を使用して繰り返し、同様の結果を得た。

実施例 13

平滑な、ゲルを塗布したポリエステル／ガラス繊維ポート胎体用材料の板に3重量%のPVP(分子量360,000)、及び2重量%の過酸化ベンゾイルを塩化メチレンに溶解した溶液を、板を同溶液に30秒間漬けて塗布した。過剰の溶液を、板を塩化メチレン蒸気を満たした大きなビーカー内に垂直に立て掛けて除去した。蒸気は濃度が乾燥するまでゆっくりと蒸散させ、次いで100℃で20分間加熱して硬化した。仕上がりが高くなった部分は非常に粒子の細かいサンドペーパーを駆かけて除いた。こうして得た被覆板を水と接触させたところ、低界面係数を示した。

实施例 14

架橋PVPを塗布したMylarTMフィルムを、湿潤剤としてメタノール及びエタノールを使用して摩擦係数を測定した。得られたフィルムをエタノールまたはメタノールと接触させたところ、低摩擦係数を示した。

实施例 15

3%のPVP(分子量360,000)及び2%の過酸化ベンゾイルを塩化メチレンに溶解した溶液を得た。2個のシリコンチューブ試料を、一方は未処理で、他方はプラズマ処理したものを上記溶液に30秒間浸漬した。得られたチューブに窒素を吹き付け、それから3日間風乾した。塗膜を110℃で70分間加熱して硬化した。38℃の水浴中で保持下2時間加熱しても両方のシリコンチューブは凝縮時滑り易かった。

实例例 16

実施例 15と同じ操作で“Delrin” 100S Tアセタル樹脂(DuPont 社から市販されている)の短冊型試料をPVP溶液に浸漬した。風乾後、同試料を110℃で70分間加熱した。38℃の水浴中、攪拌下2時間加熱しても試料表面はなお滑り易かった。

挿入することは不可能であった。

比較実験 2

この実験ではPVPをポリウレタンと混合し被覆物の膨潤を容易にし、血球と錠いて浸漬する水とが緊密に接触するようにした。

下記の 2 種類の溶液を組み合わせた。

1. 13 ml の DMF に 2 g の PVP [分子量 360,000] を溶解した溶液
2. 13 ml の DMF に 2 g の Texin™ 480 [ポリウレタン] を溶解した溶液

最終溶液は粘度を増加させたが相分離は起こらなかった。同溶液を145℃をキャストイングしてフィルムを調製した。相分離は起こらなかった。同フィルムは25℃の水中に7時間浸漬すると重量が99.6重量%増加し、72時間後では118重量%増加した。

乾燥すると、フィルムは抽出されたPVPにより重量が3%減少した。

この実験は、用途によって親水性ポリマーを選択する際、どの程度膨潤が起こるかを考慮に入れることができることを示している。

比較實驗 3

以下の実験は宋梁橋PVPからなる被覆物は耐久性が無く、PVP梁橋の重要性を示したものである。

ポリワレタンフィルムをPVP[分子量360,000]の3重量%酸化メチレン溶液で塗布した。同フィルムを25℃で24時間乾燥、それから100℃で1時間加熱した。被覆した材料の表面は、水に接触させたところ低摩擦係数を示した。しかし、同フィルムを37℃の水に浸漬した所、約1時間で低摩擦係数は失われ、未架橋ポリマーには耐久性がないことが示された。

实施例 17

実施例 15と同じ操作でHytrel 4056 ポリエステル弾性体(DuPont社から市販されている)の試料を5秒間PVP溶液に浸漬した。一晚風乾後、110℃で70分間加熱した。38℃の水浴中、2時間攪拌しても同試料は非常に撚り易かった。

实施例 18

実施例 15 と同じ操作で「Kairex」パーフルオロエラストマー (DuPont 社から市販されている) の試料を 5 分間 PVP 溶液に浸漬した。一晩風乾後、100℃で 70 分間加熱した。38℃の塩拌水中、2 時間浸漬しても同試料は溶り易かった。

實施例 19

実施例 15と同じ操作で“Rynite” 530-NC-10ポリエステルエンジニアリング熱可塑性樹脂の試料を約4分間PVP溶液に浸漬した。“Rynite” 530-NC-10(DuPont社から市販されている)は30重量%のガラス繊維を含むポリ(エチレンテレフタレート)である。3日間風乾後、100℃で70分間加熱した。得られた試料は蒸留水で濡らしても非常に滑り易かった。

比較実験 1

PVP [20%水溶液]を時計皿に注ぎ、ポリエチレンの袋の中に置き、内部を窒素でバージした。袋を密封して電子線の下を通過させた。1メガラドを照射したら粘度が上昇した。2メガラドを照射したら溶液はゲルになった。2、5、10または20メガラドの電子線を照射したゲルは強力に粘着性で、濡れていても指に強力に張り付いた。これは乾燥状態で架橋したフィルムが湿潤時非常に滑り易かったのと対照的である。水の存在下に架橋したPVPを被覆したカテーテルは非常に粘着性で体内に

國際調查報告

L CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER According to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC: IPC: C 09 D 3/00; C 09 D 5/00; C 08 J 7/04; B 05 D 3/00; B 05 D 39/05		International Application No. PCT/US 89/00720	
2. PUBLISHER'S RECORD			
Classification System I IPC ⁴		Classification System II C 09 D; C 08 J; B 05 D	
Descriptions recorded shall show Minimum Descriptions in the Legend that these Descriptions are included in the Parts Specifying			
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category 1	Class of Document, ¹ after indication, where appropriate, of the document category ²	Document in Class no. ³	
X	EP, A, 0093094 (ASTRA MEDITEC AB) 2 November 1983 see claims 1-10; page 2, line 15 - page 6, line 2	1, 2, 3, 5, 9, 11, 12, 14, 17 21, 22, 23	
Y		1-6, 8-17, 21-23, 28, 36, 41	
X	DE, A, 2608827 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO. LTD) 23 September 1976 see claims; page 7, line 1 - page 8, line 1; page 11, line 19 - page 12, line 1	21-23, 28-30, 36, 39	
Y	US, A, 3892575 (R.E. WATTS et al.) 1 July 1975 see claims 1-4; column 1, line 30 - column 2, line 56; column 3, line 44 - column 5, line 2; column 6, lines 14-26; example 7	1-6, 8-17, 21-23, 28, 36, 41	
	--	-/-	
* Several categories of cited documents:			
"A" (including, unless the nature of the art which is not concerned by the particular reference)	"B" (prior art documents)	"C" (documents published after the international filing date of the invention, and not in conflict with the disclosure of the invention, but which are of interest for the purposes of the international classification of the invention)	
"D" (documents which may be of interest to the applicant, or which may be of interest to the public, but which are not of interest to the applicant, or which are not of interest to the public)	"E" (documents which may be of interest to the applicant, or which may be of interest to the public, but which are not of interest to the applicant, or which are not of interest to the public)	"F" (documents which may be of interest to the applicant, or which may be of interest to the public, but which are not of interest to the applicant, or which are not of interest to the public)	
"G" (documents published prior to the international filing date but after the priority date of the invention)			
"H" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"I" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"J" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"K" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"L" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"M" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"N" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"O" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"P" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"Q" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"R" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"S" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"T" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"U" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"V" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"W" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"X" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"Y" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"Z" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AA" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AB" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AC" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AD" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AE" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AF" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AG" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AH" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AI" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AJ" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AK" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AL" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AM" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AN" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AO" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AP" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AQ" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AR" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AS" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AT" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AU" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AV" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AW" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AX" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AY" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"AZ" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BA" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BB" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BC" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BD" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BE" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BF" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BG" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BH" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BI" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BJ" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BK" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BL" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BM" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BN" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BO" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BP" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			
"BQ" (documents published after the international filing date but after the priority date of the invention)			

International Association No. PCI/US 89/00720

N. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Country of Origin and, where appropriate, other countries of the relevant document	Reprints to Class No.
A	US, A. 4589873 (A. SCHWARTZ et al.) 20 May 1986 see claims	1-5, 8, 9, 11, 12, 18, 19, 21, 22, 23

Form PCT (3A) 790 (June 1989) (January 1990)

特表平3-503379 (B)

国際調査報告

US 8900720
SA 27375

This shows how the parent family numbers relating to the parent document cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EDP File as of 11/04/89. The European Patent Office is not liable for those particulars which are merely given for the purpose of information.

Parent document cited in search report	Publication date	Parent family number(s)	Publication date
EP-A- 6083094	02-11-83	SE-B- 430666 AU-B- 556350 AU-A- 1326683 CA-A- 1215598 GB-A, B 2119283 JP-A- 58193766 SE-A- 8202524 US-A- 4459317 US-A- 4487808	05-12-83 10-10-85 27-10-83 23-12-85 16-11-83 11-11-83 23-10-83 10-07-84 11-18-84
DE-A- 2608827	23-09-76	JP-A- 51101077 GB-A- 1549317 US-A- 4051302	07-09-76 01-08-79 27-09-77
US-A- 3892575	01-07-75	GB-A- 1420084	07-01-76
US-A- 4589873	20-05-86	None	

For more details about this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/81

第1頁の続き

©Int. Cl. 9

B 05 D 7/24
// B 32 B 1/08
7/02
15/08
27/30
27/40
31/00
C 09 D 5/00
133/00
139/00
D 06 M 15/09
15/21
15/263
15/285

識別記号

庁内整理番号

3 0 1 T 8720-4F
Z 6617-4F
1 0 1 D 6804-4F
7148-4F
8115-4F
R 7141-4F
PPK 6904-4J
PFW A 8016-4J
PFX B 8016-4J
PGL 8016-4J
9048-4L

9048-4L
9048-4L
6540-3E
9028-3E
D 06 M 15/285
15/09
B 65 D 25/34
65/42

B
C